Mourgues

1901

N° 19

15511

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

PERSULFATES ALCALINS

LEUR DOSAGE

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le Décembre 1901

PAR

Albert MOURGUES

PHARMACIEN DE 1re CLASSE

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE (CONCOURS 1898)

Né à Valleraugue (Gard), le 3 Janvier 1879

ACAD. LUGDUNAT BIBL.

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université

(Mention Pharmacie)

JURY : MM. JADIN, *Professeur*, *Président*.
H. IMBERT, *Agrégé*.
FONZES-DIACON, *Agrégé*.

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL

IMPRIMEURS DU BULLETIN DE PHARMACIE DU SUD-EST

1901

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

PROFESSEURS

MM. G. MASSOL (I. P. ✿), DIRECTEUR.	*Physique.*
L. COURCHET (I. P. ✿).....	*Hist. natur. des médicaments et Botanique.*
C. ASTRE (I. P. ✿).....	*Chimie générale.*
PLANCHON (I. P. ✿).....	*Matière médicale.*
JADIN (A. ✿), chargé du cours....	*Pharmacie.*
IMBERT (A. ✿), ch. du c.....	*Chimie analytique et Toxicologie.*

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. IMBERT, agrégé.....	*Analyse qualitative.*
FONZES-DIACON, agrégé.....	*Chimie minérale.*
BELUGOU (A ✿), chargé du cours	*Minéralogie et Hydrologie*
GAUCHER (A. ✿), chargé du cours	*Botanique cryptogamique.*
ASTRUC, chargé du cours.....	*Pharmacie galénique.*

AGRÉGÉS

MM. IMBERT (A. ✿).
FONZES-DIACON (A. ✿).
GAUCHER (A. ✿), chargé des fonctions.
ASTRUC, chargé des fonctions.

Secrétaire : H. GOT (I. P. ✿).

NOTA.— L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MONSIEUR HENRI IMBERT

PROFESSEUR-AGRÉGÉ A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

CHARGÉ DU COURS D'ANALYSE ET TOXICOLOGIE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JADIN

PHARMACIEN EN CHEF DES HOPITAUX

A. MOURGUES

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

PERSULFATES ALCALINS

LEUR DOSAGE

INTRODUCTION

Depuis quelques années déjà, par suite des travaux de Wacker [1], de Bérard et Nicolas [2], de Richard Friedländer [3], les propriétés antiseptiques des persulfates et, en particulier, du persulfate de soude ont été mises en évidence ; mais là ne s'est pas bornée l'étude des propriétés biologiques de ces sels.

De très nombreux auteurs se sont préoccupés de l'action thérapeutique du persulfate de soude, administré soit à l'extérieur, soit à l'intérieur. C'est ainsi que Reginal Sacy [4] a démontré que ce sel provoque une cautérisation telle, qu'il peut être employé contre le lupus tenace, les ulcères, etc.

Nicolas [5] a signalé la toxicité et l'influence qu'un mélange de

[1] Wacker, *Annales de Merck*, 1899.

[2] Bérard et Nicolas. *Société de biologie*, 7 octobre 1899.

[3] Richard Friedländer, *Thérapeutische Monatschrifte*, féb. 1899.

[4] Reginal Sacy, *The Practitioner*. 1899, pag. 286.

[5] Docteur Nicolas, *Province médicale*, 28 avril. 9 et 12 mai 1900.

persulfate de soude et d'ammonium, appelé persodine par Lumière de Lyon, exerce sur les digestions artificielles. Peu de temps après, le docteur Garel[1] s'exprime ainsi : « Le persulfate de soude est appelé à jouer un rôle dans la médication eupeptique, c'est un apéritif précieux qui est indiqué dans toutes les affections déterminant la perte de l'appétit, le dégoût des aliments et, comme conséquence, le dépérissement général. » Tour à tour, les docteurs Rigot[2], Robin[3], Hirtz[4], Andrianavony[5], Ricôme[6], etc., cherchent à démontrer l'action thérapeutique de ce sel. Les uns attribuent les propriétés apéritives au corps lui-même, d'autres cherchent à démontrer que le persulfate de soude, sujet à une altération facile, qui donne naissance, sous l'influence de la vapeur d'eau de l'atmosphère, à de l'acide sulfurique, agit au même titre que les solutions sulfuriques étendues : limonade sulfurique, eau de Rabel, etc. Quel que soit le mode d'action de ce sel et des persulfates en général, ils sont entrés dans l'arsenal thérapeutique, et le pharmacien doit s'en désintéresser d'autant moins que des assertions erronées et peut-être même intéressées dans certains cas ont été produites et se trouvent rééditées dans un très grand nombre de publications. A en croire le docteur Rigot, le persulfate de soude est d'une instabilité telle que les pharmaciens ne pourraient, même avec les plus grandes précautions, délivrer ce

[1] Docteur Garel, *Bulletin médical*, 22 août 1900.

[2] Docteur Rigot, Etude expérimentale et clinique sur quelques persulfates alcalins et sur la persodine. Thèse. Lyon, 1901.

[3] Docteur Robin, *Bulletin général de thérapeutique*, février 1901.

[4] Docteur Hirtz, *Société de thérapeutique*, 27 mars 1901.

[5] Docteur Andrianavony. Contribution à l'étude clinique des persulfates, thèse. Montpellier, 1901.

[6] Docteur Ricôme, De la persoline, son mode d'action, ses applications à la thérapeutique, thèse, Montpellier, 1901.

médicament sur ordonnance ; seule une solution de persulfate de soude et d'ammonium préparée, dans des conditions qu'il a soin de ne pas indiquer, par Lumière, de Lyon, jouirait d'une stabilité justifiant l'emploi de ce médicament. Cependant, depuis bien longtemps déjà, Berthelot, Marshall, Lœwenherz, ainsi que je l'indiquerai dans l'historique, avaient affirmé que le persulfate de potasse notamment pouvait se conserver à l'état sec un temps très long, puisqu'ils parlent de plusieurs mois et même de plusieurs années. Frappé de ces contradictions et des discussions qui se sont élevées, j'ai pensé qu'il était bon d'étudier l'altérabilité comparée des divers persulfates alcalins. J'ai été ainsi amené à constater que la plupart des persulfates de soude fournis par l'industrie aux pharmaciens étaient des mélanges complexes, tels qu'il est impossible à un praticien consciencieux de livrer la plupart de ses médicaments. Devant l'impossibilité presque absolue où je me suis trouvé d'étudier un persulfate de soude pur, je me suis préoccupé d'abord de l'obtention d'un sel potassique facile à préparer et, après avoir déterminé sur ce corps la valeur des procédés analytiques que j'ai employés, mon travail a porté sur la préparation et l'analyse des persulfates de soude aussi purs que possible, et comparativement sur le persulfate d'ammonium livré par l'industrie, qui est le point de départ de la préparation de tous les autres sels alcalins. Par suite, ce travail a été divisé comme il suit :

1° Aperçu historique de la préparation, de l'essai et de la décomposition des sels.

2° Dosages de ces sels comprenant : le dosage gravimétrique, deux nouveaux procédés volumétriques rapides et la comparaison de ces procédés avec la méthode iodométrique le plus souvent employée.

3° Action de la température sur la vitesse de décomposition des persulfates.

4° Etude de la préparation du persulfate de soude.

5° Conclusions.

Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. Henri Imbert, sous son inspiration et sa direction constante. L'année passée auprès de ce maître respecté restera parmi les meilleures de ma vie. Lui dédier ce travail est, pour le moment, le seul moyen que j'ai de lui montrer ma reconnaissance et mon affection. Je le fais avec empressement, dussé-je, une fois de plus, abuser de la grande indulgence qu'il a toujours montrée à ses élèves.

Durant ma vie d'étudiant et mon passage dans les hôpitaux de Montpellier, M. le professeur Jadin m'a prodigué en maintes circonstances difficiles ses encouragements et ses savants conseils, je ne saurais trop l'en remercier et lui redire encore combien je regrette que les nécessités de l'existence, ne me permettent pas de prolonger auprès de lui un séjour qui me fut si agréable.

Plus tard, aux heures pénibles et difficiles, qui ne sauraient me manquer, le souvenir de ces deux maîtres sera pour moi d'un puissant secours.

CHAPITRE PREMIER

Aperçu historique de la préparation, de l'essai et de la stabilité des sels.

Préparation.— L'historique de la préparation des persulfates me permettra de relever une erreur qui s'est glissée surtout dans les publications médicales. Depuis la découverte de l'anhydride persulfurique S^2O^7, en 1878, par Berthelot[1], (Action de l'effluve électrique sur un mélange de 4 volumes d'anhydride sulfureux SO^2 et de 3 volumes d'oxygène) et de l'anhydride persulfurique dissous par électrolyse de l'acide sulfurique, de nombreux auteurs se sont préoccupés de la préparation des sels alcalins du nouvel acide, bien que Traube [2] en eût contesté l'existence. C'est d'abord Marshall[3] qui, en 1891, prépare le persulfate de cuivre par électrolyse, puis les persulfates de potassium, ammonium, baryum, etc. Il établit ainsi définitivement l'existence de l'acide persulfurique; mais il indique qu'il n'a pu obtenir les persulfates de soude et de lithine à cause de leur grande solubilité. A peu près à la même époque, Berthelot produit le persulfate d'ammonium par la méthode électrolytique.

En 1894, Lœwenherz[4] prend des brevets pour la prépara-

[1] Berthelot ; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences.* Tom. 86, pag. 20. *Annales de Physique et de Chimie.* 5e série, tom. 14, pag. 345.

[2] Traube, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, tom. 19 pag. 1111 et tom. 26 pag. 1475.

[3] Marshall ; *Bulletin de la Société Chimique*, 3e série, tom. 7. *Journal of th. Chemical Society Transact.* 1891.

[4] Lœwenherz in Amsterdam. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschafte* Referate tom. 28, pag. 92 et 686. *Moniteur scientifique de Quesneville*, 1894, tome 2, pag. 133.

tion du persulfate de soude, d'une part par décomposition du persulfate ammonique par la soude ou le carbonate de soude, d'autre part par électrolyse du bisulfate sodique.

Marshall [1], critiquant les procédés Lœwenherz en 1897, dit que l'on obtient le sel sodique seulement à l'état de croûtes cristallisées, souillées de sulfate.

En 1900, Rigot, dans sa thèse inaugurale, attribue à Lumière, de Lyon, la préparation du persulfate de soude d'après des méthodes inédites. Il paraît difficile, d'après ce qui précède, d'admettre l'opinion de Rigot.

Essai. — Toutes les méthodes de dosage des persulfates qui ont été indiquées sont basées sur des réactions découvertes par Berthelot. Quelques-unes d'entre elles avaient même été étudiées quantitativement par l'illustre chimiste français. Ces dosages peuvent être gravimétriques ou volumétriques.

Dosage gravimétrique. — Cette méthode [2] est basée sur la décomposition que subit à chaud un persulfate en présence de chlorure de baryum sous l'influence de la chaleur. Elle fut appliquée tout d'abord à l'essai du persulfate de potasse. Ce sel en dissolution se décompose d'après l'équation :

$$S^2O^8K^2 + H^2O = SO^4H^2 + SO^4K^2 + O$$

Par suite, si dans une solution de persulfate de potasse on ajoute du chlorure de baryum chlorhydrique, on n'observera à froid aucune formation de précipité si le sel est exempt de sulfate, mais une élévation suffisante de température détermine au con-

[1] Marshall, *Moniteur scientifique de Quesneville*, 1897, pag. 818. *Journal of the Society Chemical Industry*, mars 1897.

[2] Rigot. Thèse Lyon.

tact de l'eau la décomposition du persulfate de baryte et la formation d'un précipité de sulfate de baryte :

I..... $S^2O^8K^2 + BaCl^2 = S^2O^8Ba + 2KCl$

II..... $2BaCl^2 + S^2O^8Ba + H^2O = 2SO^4Ba + 2HCl + O$

La réaction totale devient donc :

III..... $S^2O^8K^2 + ?BaCl^2 + H^2O = 2SO^4Ba + 2IICl + 2KCl + O$

Deux molécules de sulfate de baryte correspondent à une molécule de persulfate de potasse $S^2O^8K^2$. Il suffira donc, après réaction totale, de peser le sulfate de baryum.

Dosages volumétriques. — Ces procédés reposent sur ce fait que les persulfates se décomposent avec mise en liberté, pour une molécule de sel, d'un atome d'oxygène susceptible d'oxyder certains corps.

Dosage au chlorure stanneux. — Il a été employé par Berthelot [1] pour l'analyse de l'anhydride persulfurique d'après la réaction :

$$S^2O^7 + SnCl^2 + 2HCl = 2SO^3 + SnCl^4 + H^2O$$

L'anhydride persulfurique était absorbé par une solution titrée de chlorure stanneux en excès. La détermination du chlorure stanneux restant était effectuée avec une solution titrée de permanganate de potasse.

Dosage au sulfate ferreux [2]. — Une solution de sulfate ferreux s'oxyde au contact de l'anhydride persulfurique ou des persulfates en donnant du sulfate :

$$S^2O^8K^2 + 2SO^4Fe^2 = (SO^4)^3Fe^2 + SO^4K^2$$

[1] Berthelot. C. R. Tom. 86, pag. 20. *Annales de Physique et Chimie*, 5e série, tom. 14, pag. 345.

[2] Berthelot, *Ibid.*

On fait réagir un volume déterminé et en excès d'une solution de sulfate ferreux dont l'excès est titré au permanganate. Cette méthode a tout d'abord été appliquée à l'analyse de S^2O^7 de deux façons différentes :

1° En faisant absorber l'anhydride par une solution de sulfate ferreux ;

2° En absorbant S^2O^7 par l'acide sulfurique concentré, *qui le dissout sans dégagement d'oxygène*. La solution sulfurique était ensuite versée dans une grande quantité d'eau, dans laquelle l'acide persulfurique était dosé par la solution ferreuse.

Pour l'essai des persulfates après la découverte de ces sels par Marshall, Berthelot [1] a recommandé d'ajouter d'un seul coup au liquide un fort excès de solution titrée ferreuse, *faute de quoi le dosage présente des irrégularités*.

En 1896, Leblanc et Eckardt [2] ont étudié cette réaction et confirmé la nécessité d'un excès de solution titrante dont on facilite l'oxydation en élevant la température à 60° pendant dix minutes. Le mode opératoire de ces auteurs est le suivant :

10 cc. de solution à 2 ou 3 pour cent de persulfate sont additionnés de 5 cc. d'acide sulfurique (d = 1.16), versés ensuite dans un excès de sulfate ferreux que l'on maintient à 60° pendant le temps indiqué.

Moreau [3] a adressé une critique à cette méthode, parce qu'elle exige l'emploi de deux solutions titrées facilement altérables, il pense que durant le temps de chauffe il est difficile d'éviter une oxydation du sulfate ferreux sous l'influence de l'oxygène de

[1] Berthelot. *Annales de Physique et de Chimie* 5e série. Tome 26, pag. 526.

[2] Leblanc et Eckardt. *Moniteur scientifique de Quesneville* 1899, pag. 766. Zeitschrift fur Elektrochemie 1899, pag. 355.

[3] Moreau. *Bulletin des Sciences Pharmacologiques*. Mars 1901.

l'air. C'est là une critique qui peut être faite à propos de tous les dosages au sulfate ferreux.

Méthode iodométrique. — L'anhydride persulfurique en solution aussi bien que les persulfates réagissent sur l'iodure de potassium en mettant l'iode en liberté :

$$S^2O^8M^2 + 2IK = SO^4M^2 + SO^4K^2 + I^2$$

Si dans une solution de persulfate on ajoute de l'iodure de potassium en excès, la quantité d'iode mise en liberté peut être calculée d'après l'équation précédente, sachant que deux atomes d'iode correspondent à une molécule de persulfate $S^2O^8M^2$. L'iode peut être titrée facilement au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude, en se servant comme réactif témoin soit de la coloration bleue de l'iodure d'amidon, soit de la coloration violette que l'iode offre en solution sulfocarbonique.

En 1900, Mondolfo [1] reprend l'étude de cette réaction en l'effectuant en flacon bouché à 60 ou 80°. Le mémoire publié ne contient aucun résultat numérique.

Tandis que Mondolfo procède sans addition d'acide sulfurique et à chaud, Rupp [2] étudie le même procédé mais en solution sulfurique et à froid : On dissout 0 gr. 25 de persulfate dans 20 cc. d'une solution contenant 1 gram. d'iodure de potassium. Le tout est additionné *de 5 cc. d'acide sulfurique étendu* et abandonné pendant deux heures à l'abri de la lumière. L'iode mis en liberté est titré à l'hyposulfite. L'auteur fait remarquer que le procédé Mondolfo lui a toujours donné des résultats légèrement inférieurs aux siens, qu'il attribue à des pertes d'iode par le bouchon.

[1] Mondolfo. *Annales de Chimie analytique*, 15 avril 1900, pag. 154 (Chem. Zeit.)

[2] Rupp. *Archiv der Pharmacie*. Band 238. Heft 2.

Tout récemment, Moreau[1] de Lyon (mars 1901) précise ainsi qu'il suit le mode opératoire de Rupp :

On met dans une éprouvette à pied graduée 40 cc. d'eau distillée environ et 2 cc. d'acide sulfurique. Après agitation on fait dissoudre dans ce mélange 5 gram. d'iodure de potassium et on complète à 50 cc. On verse le tout dans un verre à expérience auquel on ajoute 0 gr. 25 de persulfate à doser. Après dissolution le mélange est abandonné à la température du laboratoire pendant une demi-heure, la réaction est alors terminée. Le liquide a une couleur jaune foncé par suite de la présence de l'iode libre. Ce dernier est titré sur 10 cc. de liquide au moyen de la solution décinormale d'hyposulfite de soude en présence d'empois d'amidon. Les expériences de l'auteur montrent que la réaction est d'autant plus rapide, que le degré de concentration du liquide et la quantité d'iodure ajoutée sont plus considérables. La température dans les limites ordinaires de ce qu'elle est dans les laboratoires est sans action.

Il suffit de jeter un coup d'œil sur ces diverses modifications pour concevoir la difficulté que l'on éprouve à produire une réaction totale. Ces faits ressortiront mieux de mes propres expériences. D'ailleurs, le plus souvent, ce procédé a été appliqué au persulfate ammonique dont on ignorait la richesse réelle.

Dosage par l'anhydride sulfureux. — Cette réaction a été encore indiquée par Berthelot[2]. Elle est basée sur l'oxydation d'un volume déterminé d'anhydride sulfureux en excès par le persulfate et le titrage de l'excès de SO^2 par l'iode.

[1] Moreau. *Bulletin des Sciences Pharmacologiques*. Mars. 1901.

[2] Berthelot. C. R. tome 86, p. 20, *Annales de physique et chimie*, 5e série, tome 14, p. 345.

Dosage par l'anhydride arsénieux.— L'oxydation de l'anhydride arsénieux à chaud par les persulfates a été d'abord signalée par Grützner [4] en 1900 :

$$2\,S^2\,O^8\,K^2 + As^2\,O^3 + 2\,H^2\,O = As^2O^5 + 2\,SO^4\,K^2 + 2\,SO^4\,H^2$$

La réaction s'effectue mieux en solution alcaline qu'en solution acide. A 50 cc. d'une solution d'anhydride arsénieux à 4 gr. 95 par litre, on ajoute quelques grammes de lessive de soude et 0 gr. 20 de persulfate à essayer. On chauffe et, après refroidissement, la liqueur est acidulée par de l'acide sulfurique, puis neutralisée par du carbonate de potasse. L'excès d'anhydride arsénieux est titré à l'iode. Cette méthode n'a pas donné de résultats concordants à Moreau, qui l'a modifiée en combinant l'action de l'iodure et de l'anhydride arsénieux.

On met dans une capsule 50 cc. d'une solution décinormale d'arsénite de sodium (formule Mohr), 2 grammes IK et 2 grammes environ de CO^3KH. Ce sel est destiné à saturer le bisulfate qui se forme durant la réaction. 0 gr. 25 de persulfate sont alors ajoutés ; on agite et on porte à l'ébullition durant cinq minutes. Après refroidissement, le volume est complété à 50 cc. par addition d'eau distillée. L'excès d'anhydride arsénieux est titré au moyen de la solution décinormale d'iode en présence d'empois d'amidon.

Décomposition des sels.— L'altérabilité des persulfates doit être envisagée de deux façons différentes, suivant qu'on considère les sels à l'état sec ou les sels en dissolution. Depuis longtemps, Berthelot [1] a démontré que le persulfate de potasse pouvait être conservé à l'état sec durant des mois entiers sans que l'on puisse observer la moindre trace de décomposition.

[1] Berthelot. *Annales chimie et physique*, 5e série, tome 26.

Ce fait a été confirmé en 1897, par Marshall [1], qui dit : « On semble supposer généralement que les persulfates sont des sels très instables qui ne peuvent pas se conserver longtemps..... Le persulfate de potasse, que l'on peut obtenir très pur à cause de sa faible solubilité, n'est pas altéré à la température ordinaire ; des échantillons préparés depuis cinq ou six ans recristallisés et soigneusement séchés, présentaient encore des faces cristallines bien brillantes et étaient exempts de sulfate ». Le persulfate d'ammonium, plus difficile à obtenir pur, n'est pas aussi stable d'après le même auteur ; cependant un échantillon, conservé pendant cinq ans, titrait encore, au bout de ce temps, 97 % de persulfate pur. Le sel le plus altérable est, d'après Berthelot et d'après Marshall, le persulfate de baryte, qui cristallise avec quatre molécules d'eau et dont l'instabilité est due, comme on le verra ensuite, à cette eau de cristallisation.

Elbs [2] et Moreau [3] ont confirmé cette stabilité.

Seul, Berthelot [4] s'est occupé de la décomposition des persulfates à la température de fusion. Il a montré qu'un persulfate à base fixe, le persulfate de potasse, par exemple, se décompose d'abord en pyrosulfate et oxygène, puis en anhydride sulfurique et sulfate neutre.

L'instabilité des persulfates en solution est plus grande. Sous l'influence de l'eau, en effet, tous tendent à se décomposer d'après l'équation :

$$S^2O^8\,M^2 + H^2\,O = 2\,SO^4\,MH + O$$

Cette facilité de décomposition a été signalée d'après ce qui

[1] Marshall. *Moniteur scientifique de Quesneville*, 1897, p. 818, *Journal of the Society chemical industry*, mars 1897.

[2] Elbs. *Moniteur scientifique de Quesneville*, 1897, t. 2, pag. 822.

[3] Moreau. *Bulletin Sciences pharmacologiques*, mars 1901.

[4] Berthelot. *Annales Physique et Chimie*, 5e série, tom. XXVI.

précède pour le persulfate de baryte, qui doit à ses molécules d'eau de cristallisation de se conduire comme les autres sels anhydres au contact de l'eau. L'altérabilité des dissolutions de persulfate a été affirmée par un très grand nombre d'auteurs. Ceux qui ont indiqué des résultats numériques sont peu nombreux. En général, on s'est contenté de constater l'acidité du liquide et la présence d'acide sulfurique décelable au chlorure de baryum. Cependant, Berthelot a indiqué qu'une solution de persulfate de potasse se décomposait très rapidement sous l'influence de l'ébullition.

Il faut encore citer les expériences de Rigot, qui a essayé d'établir quelques données numériques. Je crois devoir indiquer ses résultats. Je cite textuellement le passage du travail de Rigot, dont les nombres représentent sans doute la quantité de persulfate non décomposée :

	Persulfate d'ammonium	Persulfate de sodium
	9 38 %	9.78 %
Après un mois..	8.94 %	8.82 %
— trois —	8.31 %	8.03 %
— six —	1.97 %	1.09 %

Ils sont d'autant plus importants que l'auteur est amené à attribuer au persulfate de soude une facilité de décomposition plus grande qu'au persulfate d'ammonium. Il conclut que les persulfates se décomposent avec la plus grande facilité en se transformant en sulfates. On ne pourrait les conserver qu'en tubes scellés à l'abri de l'air et de l'humidité. Toutefois, Lumière serait parvenu à obtenir une solution stable de persulfates alcalins, en mélangeant les sels de sodium et d'ammonium dans certaines conditions de réaction et dans certaines proportions, conditions et proportions sur lesquelles Rigot est absolument muet.

Ce sont là des erreurs de chimie pure, glissées dans un travail médical, qu'il ne serait pas nécessaire de relever ici, si elles ne se reproduisaient à tous instants dans les publications médicales[1].

Par suite, j'ai pensé qu'il n'était pas inutile, pour résoudre cette question des préparations pharmaceutiques du persulfate de soude, d'étudier méthodiquement la décomposition de ses alcalins.

[1] Dr Ricôme; thèse de Montpellier 1901. « Les persulfates sont des sels peu stables ».

Dr Andrianavony ; thèse Montpellier 1901. C'est sans doute une erreur de typographie qui a fait dire à Andrianavony : « Le persulfate de soude comme ses congénères de potasse et autres, sont extrêmement altérables à l'air sec ».

CHAPITRE II

Dosage et essai des persulfates alcalins

Les méthodes que je vais indiquer et que nous avons étudiées avec M. Henri Imbert[1] peuvent se diviser en méthode gravimétrique et méthodes volumétriques. Nous avons dû, pour en déterminer la valeur, nous adresser à un persulfate rigoureusement pur. Le persulfate d'ammonium, fourni par l'industrie, à en juger par les échantillons que nous avons eus entre les mains, préparé par électrolyse et cristallisation, constitue un sel assez pur, comme nous le démontrerons ; mais il s'altère assez rapidement pour offrir une acidité marquée aux réactifs colorés au bout de quelques jours. Quant au persulfate de soude que l'on trouve dans le commerce, il est généralement très impur, et je n'ai pu jusqu'à présent l'avoir dans un état de pureté convenable qu'en le préparant moi-même. C'est là une opération assez délicate, sur laquelle je reviendrai. Pour ces raisons, les deux sels ci-dessus mentionnés ne pouvaient servir à établir la valeur d'un procédé de dosage.

On obtient du persulfate de potassium très pur en mettant à profit la différence de solubilité du sel ammonique et du sel de potassium (le persulfate d'ammonium se dissout dans la proportion de 58 % dans l'eau à 0°, tandis que celui de potassium, dans les mêmes conditions, se dissout dans les proportions de 1,75 %).

[1] Henri Imbert et A. Mourgues; *Bulletin des sciences pharmacologiques*, août 1901.

Par suite, si une solution saturée à la température ordinaire de persulfate d'ammonium[1] est traitée par une quantité suffisante de potasse, il se forme immédiatement un précipité blanc parfaitement cristallin de persulfate de potasse avec dégagement d'ammoniaque. La masse, essorée à la trompe, lavée trois ou quatre fois à l'eau distillée froide, est alors séchée en présence de $S\,O^4\,H^2$; les cristaux obtenus dans ces conditions sont parfaitement neutres aux réactifs colorants : tournesol, etc... La solution du corps ne précipite ni par le chlorure de baryum, ni par l'azotate de plomb à la température ordinaire. Le sel présente ainsi, d'après Berthelot, tous les caractères de pureté d'un persulfate de bonne qualité.

Dosage gravimétrique des persulfates. — Dosage du persulfate de potasse pur. — Ce procédé de dosage est basé sur une réaction indiquée depuis longtemps par Berthelot, alors que Traube contestait encore l'existence de l'acide persulfurique. Un persulfate chauffé avec un sel de baryum donne naissance à un précipité de sulfate de baryte d'après l'équation :

$$S^2O^8M^2 + 2\,BaCl^2 = {}^2MCl + 2\,SO^4Ba + 2\,HCl + O$$

dans laquelle M représente un métal alcalin.

Par suite, du poids de sulfate de baryte formé dans la réaction on peut déduire le poids de persulfate existant dans le liquide mis en œuvre, sachant que deux molécules de sulfate de baryte correspondent à une molécule de persulfate alcalin $S^2O^8M^2$.

Un poids déterminé de persulfate de potasse est donc dissous dans 100 à 150 cc. d'eau distillée, placés dans un vase de Bohême et additionnés d'acide chlorhydrique et d'un excès de chlorure de baryum. Le liquide est alors maintenu, à l'aide d'un bain de

[1] Le persulfate d'ammonium se dissout dans l'eau avec crépitation.

sable, à une température voisine de l'ébullition pendant cinq à six heures. Il louchit bientôt par formation de sulfate de baryte, et, au bout du temps indiqué, le liquide surnageant le précipité est limpide. Le sulfate de baryte est recueilli avec les précautions usuelles, lavé, séché et pesé. Dans le cas particulier du sel de potassium, deux molécules de sulfate de baryte 2×233 correspondent à une molécule de persulfate de potasse $S^2O^8K^2$ 270. C'est ainsi qu'ont été faits les dosages suivants sur le persulfate de potasse préparé comme il a été indiqué :

	Poids de $S^2O^8K^2$ mis en expérience	Poids de SO^4Ba trouvé	Poids de $S^2O^8k^2$ correspondant à $SO4Ba$	$S^2O^8K^2$ %
I.....	$0^{gr},20$	$0^{gr},346$	$0^{gr},20$	100
II ...	0 20	0 345	0 199	99.5
III...	0 15	0 26	0 1506	100.3

Ces résultats montrent bien que le sel mis en expérience était pur, en même temps qu'ils témoignent de la justesse et de la sensibilité de la méthode.

Dosage des persulfates mélangés de sulfate. — J'ai indiqué qu'il était très difficile d'obtenir du persulfate de soude pur, l'impureté la plus fréquente est le sulfate sodique. Il est donc important de doser un mélange de persulfate et de sulfate A priori, il suffirait de précipiter un poids déterminé de persulfate impur par du chlorure de baryum, de recueillir le précipité de sulfate de baryte formé et de le peser pour avoir la quantité de sulfate contenue dans la prise d'échantillon. Mais la filtration du sulfate de baryte ne s'effectue bien que si l'on agglomère le précipité par la chaleur. Or, par suite de l'élévation de température, le persulfate se décompose aussi en donnant une certaine quantité de sulfate barytique.

Par contre, si l'on mélange une solution de persulfate avec une solution d'azotate de plomb, on ne peut constater trace de précipité de sulfate de plomb après vingt-quatre heures de repos. Un poids déterminé de persulfate de potassium pur a donc été mélangé d'une quantité également connue d'acide sulfurique. Le dosage de chacun des corps a été alors fait en précipitant, d'une part, dans un volume déterminé de liquide, l'acide sulfurique par l'azotate de plomb et, d'autre part, le soufre total par le chlorure de baryum à une température voisine de l'ébullition. On peut alors exprimer ce soufre total en acide sulfurique, retrancher de cette quantité l'acide sulfurique précipité à l'état de sulfate de plomb. La différence représente l'acide sulfurique provenant de la transformation du persulfate en sulfate de baryte.

Pour contrôler la méthode, à 100 gram. d'une solution de persulfate de potassium pur à un pour cent, il a été ajouté 2 cc.5 d'une solution titrée d'acide sulfurique à 48 gr. 47 par litre, soit 0 gr. 1211 d'acide sulfurique. Le liquide a été alors additionné d'un léger excès de nitrate de plomb et abandonné pendant vingt-quatre heures à l'obscurité. Le précipité recueilli, lavé et séché, a été ensuite pesé. Pour éviter cependant la cause d'erreur pouvant provenir de la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau 1 pour 22800 parties (Fresenius), les lavages du sulfate de plomb ont été faits à l'aide d'eau distillée saturée à froid de sulfate plombique. Dans ces conditions, la petite quantité de SO^4Pb dissoute dans 100 cc. d'eau est négligeable ; on pourrait, au reste, en tenir compte en corrigeant les résultats au moyen du coefficient de solubilité précédent. Dans l'expérience ici relatée, le poids de SO^4Pb trouvé a été de 0 gr. 3735, correspondant à 0 gr. 1210 d'acide sulfurique, nombre assez voisin de 0 gr. 1211, pour permettre de considérer la méthode comme suffisamment exacte.

On peut toutefois effectuer le dosage des sulfates par précipitation à froid au moyen du chlorure de baryum, ainsi qu'il sera indiqué à propos du persulfate ammonique.

Dosage du persulfate de soude mélangé de sulfate sodique. — Les mêmes essais ont été faits avec un persulfate de soude impur que j'avais préparé et qui ne contenait comme impureté que du sulfate de sodium. Pour cela, un poids déterminé de sel impur a été précipité par de l'azotate de plomb dans les conditions indiquées. Du poids de sulfate de plomb formé, on a déduit la quantité de sulfate de soude existant dans le sel et la quantité d'acide sulfurique qui lui correspondait. D'autre part, le soufre total a été pesé à l'état de sulfate de baryte par précipitation au moyen du chlorure de baryum acidulé par l'acide chlorhydrique à une température voisine de l'ébullition. Du poids de sel de baryum insoluble a été déduite la quantité d'acide sulfurique total ; par différence entre cette quantité et celle qui a été trouvée précédemment par précipitation à l'état de sulfate de plomb, on a l'acide sulfurique provenant de la transformation du persulfate.

Dosage du sulfate de soude.

	Poids du $S^2O^8Na^2$ mis en expérience	Poids de SO^4Pb trouvé	SO^4H^2 correspondt	SO^4Na^2 %
	—	—	—	—
I	0.50	0.395	0.128	37
II	0.50	0.394	0.1276	36.96

Dosage du soufre total.

	Poids du $S^2O^8Na^2$ mis en expérience	Poids de SO^4Ba trouvé	SO^4H^2 total	SO^4H^2 correspondt à $S^2O^8Na^2$	$S^2O^8Na^2$ %
	—	—	—	—	—
I.....	0.20	0.371	78	52.6	63.62
II.....	0.20	0.371	78	52.48	63.72

L'exactitude de la méthode est démontrée par la somme des deux sels trouvés dans l'expérience qui représente 100.62 et 100.68 pour cent.

Dosage du persulfate d'ammonium. — J'ai déjà dit que les persulfates ammoniques du commerce, au moins ceux que j'ai soumis aux essais, devaient être très sensiblement purs au moment de leur préparation. Cependant, lorsqu'ils m'ont été remis, ils avaient tous une réaction nettement acide et précipitaient par les sels de Baryum et de Plomb. Mais les persulfates, et tout particulièrement le persulfate d'ammonium, se décomposent au contact de l'eau en donnant du sulfate monométallique et, dans le cas particulier dont il s'agit, du sulfate monoammonique ; ces derniers sels ont une réaction acide aux réactifs colorés ; tournesol ou phénolphtaléine, et ils exigent pour leur neutralisation une molécule d'alcali pour une molécule de sel. Si donc, on détermine d'une part par acidimétrie la quantité de bisulfate ammonique contenue dans une prise d'échantillon, et si d'autre part on dose la quantité de persulfate ammonique qui s'y trouve encore, la somme de ces deux quantités rapportée à 100 de sel doit être égale à 100, ou très voisine de 100 si le sel était pur au moment de sa préparation.

J'ai donc déterminé l'acidité du produit en me servant de teinture de tournesol comme réactif témoin, (la phénophtaléine ne pouvant servir pour les sels ammoniacaux (Denigès) et représenté le résultat en bisulfate d'ammonium. Comme il pouvait y avoir dans le sel un peu de sulfate non transformé en persulfate pendant l'électrolyse, j'ai ensuite précipité une certaine quantité de sel par le chlorure de baryum à froid, après m'être assuré que ce sel ne précipitait pas un persulfate de potassium pur pendant le temps nécessité par l'opération (2 heures)[1]. On ne peut, en effet, employer ici le nitrate de Plomb à cause de la solubilité du sulfate de plomb dans les sels ammoniacaux.

J'ai ensuite dosé le soufre total par précipitation au moyen du chlorure de baryum à chaud, d'où j'ai défalqué la quantité d'acide sulfurique provenant du bisulfate et du sulfate. Le reste représentait l'acide sulfurique produit aux dépens de la transformation du persulfate ammonique, qui est proportionnel à la quantité de persulfate contenue dans la prise d'échantillon; quantité facile à déterminer par le calcul.

Les résultats sur deux persulfates ont été les suivants :

Le sulfate d'ammonium, le sulfate ammonique et le persulfate d'ammonium résultant de ces essais et inscrits dans le tableau ci-dessous ont été calculés comme il vient d'être dit.

Dosage du sulfate.

	Durée de l'expérience	Poids de $S^2O^8(AzH^4)^2$ mis en expér.	Poids de SO^4Ba trouvé	SO^4H^2 correspt °/₀
	—	—	—	—
I.....	1 h.	0.20	0.013	2.73
II.....	3 h.	0.50	0.031	2.60

[1] Un mélange de persulfate de potassium pur et de chlorure de baryum ne donne aucun louche après douze heures.

Ces résultats montrent qu'au bout de trois heures la quantité de sulfate de baryum précipitée à la température ordinaire est la même qu'au bout d'une heure. Le persulfate d'ammonium ne s'est donc pas décomposé durant l'opération.

Dosage du soufre total.

	$S^2O^8(AzH^4)^2$ mis en exp.	SO^4Ba trouvé	SO^4AzH^4H cal: d'après l'acidité %	$SO^4(AzH^4)^2$ %	SO^4H^2 correspt à $S^2O^8(AH^4)^2$	$S^2O^8(AzH^4)^2$ %	total
	—	—	—	—	—	—	—
I...	0.20	0.4085	1.61	1.65	83.50	96.9	100.16
II...	0.20	0.4075	1.61	1.65	83.09	96.65	99.91

Ces diverses quantités donnent un total très voisin de 100, indiquant que le sel, au moment de sa fabrication, était assez pur, puisqu'il ne contenait que 1,65 % de sulfate, le bisulfate provenant de l'altération du produit au contact de la vapeur d'eau de l'air. En fait, ce sel ne contenait ni chlorures, ni sels fixes, comme on peut s'en assurer par l'évaporation sur une lame de platine.

Il convient également de noter que, malgré l'instabilité du produit, il ne s'est formé que 1,61 pour cent de bisulfate ; je reviendrai ultérieurement sur cette question.

Dosages volumétriques. — Le dosage pondéral précédent constitue une opération assez longue, et nous avons cherché un procédé volumétrique qui permit d'abréger et de le simplifier. En se basant sur la décomposition des persulfates par la chaleur, on peut arriver à doser ce sel volumétriquement, soit par acidimétrie, soit par alcalimétrie.

Dosage acidimétrique. — Il est basé sur la décomposition que subit le persulfate de baryte en présence de l'eau ; ce sel est, d'après tous les auteurs, un des persulfates les plus facilement décomposables dans ces conditions, sous l'influence de la chaleur. Si donc on chauffe du persulfate de baryte en solution, la décomposition sera représentée par l'équation :

$$S^2O^8Ba + H^2O = SO^4Ba + SO^4H^2 + O \text{ (Berthelot).}$$

D'un autre côté, si, en présence d'un persulfate alcalin, on met de l'azotate de Baryum et que l'on chauffe, le sel se décompose suivant l'équation :

$$S^2O^8M^2 + (AzO^3)^2Ba = S^2O^8Ba + 2\,AzO^3M$$
$$S^2O^8Ba + (AzO^3)^2Ba + H^2O = 2\,SO^4Ba + 2\,AzO^3M + 2\,AzO^3H + O$$

L'équation totale devient donc :

$$S^2O^8M^2 + 2\,(AzO^3)^2Ba + H^2O = 2SO^4Ba + 2\,AzO^3H + 2\,AzO^3M + O$$

D'où il résulte que, pour une molécule de persulfate précipité à l'état de sulfate de baryte, il se forme deux molécules d'acide azotique. Il suffira donc de déterminer, par acidimètrie, la quantité d'acide azotique mise en liberté. Dans la pratique, nous avons, pour étudier la sensibilité de la méthode, opéré sur 0 gr. 20 de persulfate de potassium pur, c'est-à-dire titrant 100 pour 100, à réaction parfaitement neutre et ne précipitant pas le chlorure de Baryum. Ce sel était placé dans un ballon de 250 cc. environ, avec 100 cc. d'eau distillée, le liquide était additionné d'une quantité de nitrate de Baryum un peu supérieure à celle indiquée par l'équation. L'appareil était ensuite fermé au moyen d'un bouchon percé d'un trou, dans lequel s'engageait un tube taillé en biseau à la partie inférieure, renflé en boule un peu au-dessus du bouchon, et se terminant à la partie

supérieure en pointe effilée. L'appareil était alors maintenu à une température de 70 à 80° au moyen d'un bain de sable durant six heures. Dans ces conditions, il ne tardait pas à se former un précipité de sulfate de Baryum blanc.

Au bout du temps indiqué, le précipité était réuni dans le fond du vase et le liquide surnageant à peu près limpide. On procédait ensuite à l'essai acidimétrique, au moyen d'une solution titrée de potasse en présence de phénolphtaléine, sans séparation du sulfate de baryte. Les résultats que je vais indiquer ont été obtenus au moyen d'une solution de potasse contenant $5^{gr},5394$ par litre[1].

	Poids $S^2O^8K^2$ mis en expérience	Nombre cc de solt KOH empl. pour saturer acidité	$S^2O^8K^2$ trouvé pour $0^{gr},20$	pour cent
	—	—	—	—
I.....	0.20	15^{cc} 15	0 202	101
II.....	0.20	15^{cc} 15	0.202	101

Il convient d'appeler l'attention sur ce point que le liquide ne doit jamais être porté à l'ébullition, sous peine de perte d'une certaine quantité d'acide, qui rendrait les résultats trop faibles.

L'azotate de baryum donne naissance à du persulfate barytique, plus facilement décomposable sous l'influence de la chaleur que les persulfates alcalins eux-mêmes.

Ce procédé a été appliqué à du persulfate de soude à 63.5 °/°, mélangé seulement de sulfate de soude, et titré pondéralement ainsi qu'il a été indiqué. La solution de potasse était à $5^{gr},317$ par litre :

[1] *Bulletin des Sciences pharmacologiques.* Août 1901. C'est par erreur que, dans cette publication, la teneur de la solution alcaline a été donnée de 5,317.

Dosage de $S^2O^8Na^2$ à 63.5 °/₀

	Poids de $S^2O^8Na^2$ mis en expérience	Nomb. cc. de soit KOH employé pour saturer acidité	$S^2O^8Na^2$ trouvé pour 0 gr. 20	pour cent
	—	—	—	—
1.....	0.20	11 cc.2	0.126	63

Il ne faut pas songer à appliquer cette méthode aux sels ammoniques, qui donneraient naissance, par double décomposition avec l'azotate ou le chlorure de baryum, à de l'azotate ou du chlorure ammonique, décomposable par la chaleur en ammoniaque qui se dégage, et acide qui reste dans la solution.

Dosage alcalimétrique. — On conçoit que la méthode acidimétrique précédente puisse être transformée en procédé alcalimétrique. Un persulfate alcalin se décompose en présence d'un excès d'alcali, en donnant naissance à du sulfate neutre alcalin d'après l'équation :

$$S^2O^8M^2 + 2MOH = 2SO^4M^2 + H^2O + O$$

Si donc, à une solution contenant un poids déterminé de persulfate alcalin, on ajoute un volume connu d'une solution alcaline titrée, de telle sorte que l'alcali soit en excès, après réaction complète, il suffira de doser l'excès de base restante. Par différence avec la quantité introduite, on aura celle qu'a nécessitée la décomposition du persulfate alcalin en sulfate neutre, et, comme d'après l'équation, deux molécules d'alcali correspondent à une molécule de persulfate, un calcul simple permettra de déterminer le poids de persulfate alcalin pur mis en œuvre. L'opération a

été faite dans le même appareil que précédemment, mais la transformation complète a été effectuée en *une heure au lieu de six.*

C'est d'abord au persulfate de potasse pur que nous nous sommes adressé pour cette recherche, en opérant successivement sur $0^{gr},20$ et $0^{gr}40$ de sel, et nous servant comme solution titrée alcaline d'une solution à $5^{gr},317$ de KOH par litre, et d'une solution d'acide sulfurique à $4^{gr},847$ pour 1000 c. c. Les résultats trouvés ont été :

	$S^2O^8K^2$ mis en expér.	Nomb. cc de KOH mis en exp.	Nomb. cc de SO^4H^2 nécess. p. doser excès KOH	KOH saturée par $S^2O^8K^2$	$S^2O^8K^2$ %
	—	—	—	—	—
I....	0.20	20 cc.	4 cc. 4	0.08197	98.80
II...	0.40	40 cc.	8 cc. 7	0.016449	99.12

Appliquée au dosage de $S^2O^8Na^2$ à 63.5 %, cette méthode a donné :

	$S^2O^8Na^2$ mis en expér.	Nomb. cc de KOH mis en expér.	Nomb. cc de SO^4H^2 nécess. p. doser excès KOH	KOH saturée par $S^2O^8Na^2$	$S^2O^8Na^2$ %
	—	—	—	—	—
I...	0.20	20 cc.	8 cc. 4	0.05981	63.5
II...	0.40	40 cc.	16 cc .7	0.12018	63.84

Pas plus qu'avec le procédé acidimétrique, on ne pourrait effectuer ainsi le dosage du persulfate ammonique, à cause de l'action de l'alcali en excès sur les sels ammoniacaux.

Si par la méthode acidimétrique, on trouve avec le persulfate de potasse pur un pourcentage un peu supérieur à 100, il ne faut pas oublier que, dans ces conditions, on obtient le virage de la phénolphtaléine au moment où on a introduit dans le liquide un léger excès d'alcali, ce qui explique une erreur par excès. Quoi

qu'il en soit, ces deux méthodes sont recommandables par leur exactitude aussi bien que par la simplicité du manuel, opératoire, auquel tous les pharmaciens sont depuis longtemps habitués.

Comparaison des procédés précédents avec les méthodes iodométriques. — Ce n'est pas dans le seul but d'indiquer de nouveaux procédés de dosage des persulfates, que je me suis livré aux essais indiqués. Depuis longtemps, on a fait connaître un procédé de dosage basé sur l'action que les persulfates alcalins exercent sur les iodures. Cette réaction avait été signalée d'abord par Berthelot, elle a été étudiée quantitativement surtout par Mondolfo, puis par Rupp, enfin par Moreau. La réaction de décomposition est :

$$S^2O^8M^2 + 2IM = 2SO^4M^2 + I^2$$

Le titrage, au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude, de l'iode mis ainsi en liberté, permet d'établir la richesse du persulfate. Suivant Mondolfo, l'opération doit s'effectuer à une température de 60° dans un flacon fermé par un bouchon pour éviter les pertes par volatilisation d'iode. Suivant Rupp et suivant Moreau, la réaction s'effectue à froid, en présence d'une quantité suffisante d'iodure et d'un excès d'acide sulfurique destiné à mettre en liberté l'acide persulfurique. Le dosage iodométrique est incontestablement applicable à tous les persulfates alcalins, y compris le persulfate ammonique, mais il nous a donné des résultats suffisamment éloignés du résultat exact et assez discordants entre eux, pour justifier l'utilité des deux procédés précédents, surtout en ce qui concerne le persulfate de soude, très employé aujourd'hui en pharmacie. Je dirai immédiatement que le dosage de l'iode mis en liberté par le procédé Mondolfo et la méthode Rupp-Moreau, a été effectué avec une solution d'hyposulfite de

soude titrée pondéralement, par précipitation d'un volume déterminé de liqueur au moyen du nitrate d'argent. Deux opérations successives ont donné pour 10 cc. de liquide 0 gr. 205 et 0 gr. 207 de sulfure d'argent ; la solution d'hyposulfite contenait donc 20 gr. 5 à 20 gr. 7 de $S^2O^3Na^25H^2O$ par litre. Le titrage de l'iode a été fait, tantôt en épuisant ce métalloïde au moyen du sulfure de carbone, tantôt dans la liqueur en présence d'empois d'amidon.

Dosage iodométrique du persulfate de potasse. Procédé Mondolfo — Rupp a signalé déjà qu'en solution acide on trouve des résultats toujours plus forts qu'en solution neutre, c'est-à-dire par la méthode Mondolfo. Il avait attribué ces différences à ce que, dans ce dernier cas, il y avait des pertes par le bouchon, soit que l'iode attaquât le liège, soit qu'il disparût à travers les pores du bouchon. J'ai effectué trois opérations en milieu neutre et en tubes scellés. On ne peut, dans ce cas, invoquer les pertes d'iode, les tubes ayant toujours été ouverts après refroidissement. Pour le persulfate de potasse pur, les résultats des essais ont été :

Quantité de $S^2O^8K^2$ mise en expérience	Durée de chauffe et température	Quantité solt. $S^2O^3Na^2$ pour doser I libre	$S^2O^8K^2$ %
—	—	—	—
I..... 0.25	X′ à 80°	19 cc 6	87.88
II..... 0.25	XXX′ à 100°	19 cc 6	87.88
III..... 0.10	X′ à 80°	7 cc 5	84.07

Outre que ces résultats ne sont pas concordants dans ces trois opérations, ils diffèrent dans les meilleures sensiblement de 12 % de la vérité. Il ressortira ultérieurement que ces différences ne tiennent pas, comme je l'avais pensé tout d'abord, à une plus grande stabilité du persulfate de potasse.

Essai du persulfate d'ammonium. Procédé Mondolfo. — Les méthodes acidimétriques et alcalimétriques ne sont pas ici applicables comme il a été indiqué, j'ai donc dosé d'une part l'acidité du sel et le sulfate par précipitation à froid au moyen du chlorure de baryum, d'autre part, tout le soufre a été précipité à l'état de sulfate de baryte qui a été pesé.

En retranchant comme il a été dit, de l'acide sulfurique ainsi trouvé, la quantité qui correspond au sulfate et au bisulfate, on a, par différence, l'acide sulfurique qui provient de la transformation du persulfate d'ammonium en sulfate de baryte. L'acidité, prise au tournesol, a été de 0.69, correspondant à 1.61 pour cent de bisulfate. D'autre part, j'ai trouvé 1,65 pour cent de sulfate.

Deux essais au chlorure de baryum à chaud ont donné :

	$S^2O^8(AzH^4)^2$ mis en exp.	Poids SO^4Ba trouvé	SO^4H^2 corresp^t à $S^2O^8(AzH^4)^2$	$S^2O^8(AzH^4)^2$ %	Total
	—	—	—	—	—
I....	0.20	0.4095	83.55	96.9	100.39
II....	0.20	0.4075	83.62	96.65	100.53

D'après le procédé Mondolfo, il a été trouvé :

	$S^2O^8(AzH^4)^2$ mis en expér.	Durée de chauffe et température	Solt. titrée $S^2O^3Na^2$ nécess. pour libre	$S^2O^8(AzH^4)^2$ %
	—	—	—	—
I....	0.20	XXX' à 86°	18cc.9	89

Chiffre notablement inférieur au résultat réel. Un autre essai a été fait dans les mêmes conditions, c'est-à-dire pondéralement et par le procédé Mondolfo :

Le sel ammonique contenait les mêmes quantités de bisulfate 1.61 % et de sulfate 1.65 %.

Dosage par $BaCl^2$ à chaud

	$S^2O^8(AzH^4)^2$ mis en expérience	Poids de SO^4Ba trouvé	SO^4H^2 correspt à $S^2O^8(AzH^4)^2$	$S^2O^8(AzH^4)^2$ %	Total.
	—	—	—	—	—
I...	0.20	0.4085	83.30	96.9	100.16
II...	0.20	0.4075	83.09	96.65	99.91

Dosage par la méthode Mondolfo

	$S^2O^8(AzH^4)^2$ mis en expérience	Durée de chauffe et température	Solut. titrée de $S^2O^3Na^2$ nécess. pour I libre	$S^2O^8(AzH^4)^2$ %
	—	—	—	—
I...	0.20	XV' à 80°	17cc.5	82.80
II..	0.20	1h à 80°	18cc.6	88.00

Ici encore, le résultat trouvé par la méthode iodométrique en solution neutre est notablement inférieur à la richesse exacte et, de plus, en ce qui concerne les deux derniers dosages, il n'y a pas de concordance. Il est donc probable que, pour le persulfate d'ammonium aussi bien que pour le persulfate de potasse, la décomposition n'est pas complète.

Dosage par le procédé Rupp-Moreau. — Devant cet insuccès, je me suis adressé au procédé Rupp, modifié par Moreau. L'opération a été faite à la température ordinaire, en présence d'une quantité d'iodure très supérieure à celle qu'exige la théorie. Les essais ont été effectués avec 2cc. d'acide sulfurique, comme l'indique le dernier auteur, et un volume total de 50cc. avec une quantité d'iodure variable.

Dosage de $S^2O^8K^2$ pur par le procédé Rupp-Moreau en présence de 2cc. de SO^4H^2.

$S^2O^8K^2$ mis en expérience	Poids de IK ajouté.	Durée de contact des solutions.	$S^2O^3Na^2$ nécess. p. I libre.	$S^2O^8K^2$ trouvé %
I..... 0,25	5 gr.	XXX'	20cc.8	93.26
II.... 0,25	5 gr.	XXX'	21cc.	94.16
III... 0,25	20 gr.	1h	20cc.4	91.47

Il est incontestable que les résultats obtenus sont plus élevés et plus rapprochés de la vérité que par la méthode Mondolfo. On ne peut plus invoquer, pour cette dernière, une perte d'acide par volatilisation comme l'a cru Rupp, il faut donc bien admettre que la réaction est incomplète.

D'autre part, en présence d'un excès d'iodure, les résultats plus rapprochés de la vérité sont encore discordants entre eux. Pour cette raison, j'ai voulu essayer le procédé Rupp-Moreau en solution neutre, afin d'éviter une cause d'erreur qui pourrait provenir de la décomposition de l'acide iodhydrique mis en liberté par l'action de l'acide sulfurique sur l'iodure en excès ; ou bien par réaction réciproque de l'acide iodhydrique sur l'acide iodique que l'iodure employé pouvait contenir en petite quantité à l'état d'iodate.

Dosage de $S^2O^8K^2$ pur par le procédé Rupp Moreau en solution neutre.

$S^2O^8K^2$ mis en expérience	Poids de IK ajouté.	Durée de contact des solutions.	$S^2O^3Na^2$ nécess. p. I libre.	$S^2O^8K^2$ trouvé %
I..... 0,25	5 gr.	XXX'	20cc.7	92.81
II.... 0,25	5 gr.	2h	20cc.5	91.92
III... 0,25	10 gr.	XXX'	20cc.4	91.47
IV... 0,25	20 gr.	1h	21cc.2	95.06

Il faut encore signaler la différence entre les résultats réels et les résultats trouvés et la discordance entre ceux-ci :

Dosage de $S^2O^8(AzH^4)^2$ par le procédé Rupp-Moreau en présence de 2cc. de SO^4H^2.

$S^2O^8(AzH^4)^2$ mis en exp.	Poids de IK ajouté.	Durée de contact des solutions.	$S^2O^3Na^2$ nécess p. I libre.	$S^2O^8(AzH^4)^2$. %
—	—	—	—	—
I..... 0,20	5 gr.	XXX'	19cc.2	90.81
II.... 0,20	5 gr.	XXX'	15cc.4	72.84

Dosage de $S^2O^8(AzH^4)^2$ par le procédé Rupp-Moreau en solution neutre.

	$S^2O^8(AzH^4)^2$ mis en expérience	Poids de IK ajouté	Durée de contact des solutions	$S^2O^3Na^2$ nécessaire pour I. libre	$S^2O^8(AzH^4)^2$ trouvé %
	—	—	—	—	—
I....	0.20	5 gr.	XXX'	18 cc. 1	85.61
II....	0.20	5 gr.	XX'	13 cc. 7	64 80
III....	0.20	20 g..	1 h.	14 cc. 8	70

Le persulfate d'ammonium n'a donc pu être dosé d'une façon exacte par ces réactions. Ainsi se trouvent justifiées les deux méthodes que je propose.

CHAPITRE III

Décomposition des persulfates alcalins

Bien que Berthelot ait indiqué, d'une façon très catégorique, que le persulfate de potassium sec peut être conservé des mois entiers sans altération, depuis que le sel de sodium est employé en pharmacie, il ne se passe, pour ainsi dire, pas de jour où quelque auteur n'affirme que ce dernier sel est très facilement décomposable. C'est Rigot qui, le premier, a émis cette idée et, depuis lors, elle se trouve reproduite dans nombre de travaux médicaux. Il paraît étrange, *a priori*, que le sel de potassium soit si stable, et que le sel de sodium jouisse, au contraire, d'une instabilité marquée. Aussi, malgré les expériences de Rigot, j'ai cru devoir reprendre cette question.

Au point de vue pharmaceutique, il est de la dernière importance de savoir si réellement le persulfate sodique est aussi instable qu'on le dit et, par suite, si le pharmacien ne peut préparer lui-même des solutions pour l'usage médical. Je m'occuperai d'abord de la décomposition des trois sels de potassium, sodium et ammonium à l'état sec et à la température ordinaire, puis des deux premiers à la température de 100°. Je traiterai ensuite de leur décomposition en solution, aux températures de 50 et 100°.

Décomposition des persulfates alcalins à l'état sec, à la température ordinaire et à 100°. — Un persulfate de la formule $S^2O^8M^2$, à l'abri de toute hydratation, devrait se décomposer suivant Berthelot en pyrosulfate alcalin et oxygène :

$$S^2O^8M^2 = S^2O^7M^2 + O$$

Or, le persulfate de potassium pur, dont j'ai indiqué la préparation, n'a subi, au bout d'un mois, aucune perte de poids, il en a été de même pour un persulfate de soude.

Des échantillons de persulfate de potasse et de soude, dont la réaction était neutre, ont été mis en flacon le 10 août. Le 3 octobre, ils ont été essayés au tournesol ; ni l'un ni l'autre ne présentaient de réaction acide, et le persulfate de soude, qui était à 99 pour cent de sel pur, donnait à peine un louche avec le chlorure de Baryum.

Du persulfate d'ammonium du commerce, dont l'acidité était 1,86 pour cent en SO^4H^2, a présenté, au bout du même temps, une acidité de 2,79 pour cent. Est-ce à dire qu'il soit plus facilement décomposable que les deux autres, la formation d'une certaine quantité de bisulfate pourrait tenir simplement à de l'eau d'interposition des cristaux. Il résulte de là qu'un persulfate à l'état sec se conserve indéfiniment.

En exposant à une température de 100° les deux persulfates de potasse et de soude, il m'a été impossible, après 48 heures, d'observer aussi la moindre variation de poids.

En faisant les mêmes expériences avec l'échantillon de persulfate de soude à 63,8 %, les résultats sont aussi négatifs ; le dosage alcalimétrique de ce persulfate a conduit aux résultats suivants :

Durée de chauffe	Persulfate mis en expérience	Nomb. cc. KOH ajouté	Nombre cc. solt acide employés pour saturer excès KOH	$S^2O^8Na^2$ 0|0
—	—	—	—	—
48h	0.20	20 cc	8 cc 5	62.9

Il est vrai que, s'il s'était formé du pyrosulfate, il eût exigé, pour sa transformation en sulfate neutre, la même quantité de soude que le même poids de persulfate ; mais, comme il est

impossible, à la balance, de déceler une différence de poids de 0 gr. 001, je crois pouvoir conclure à la stabilité absolue des persulfates de potasse et de soude à l'état sec, à une température de 100°.

Ces expériences confirment celles de Berthelot, qui a pu conserver du persulfate de potasse pendant deux mois sans altération, et celles de Marshall, qui a conservé pendant cinq ans les trois sels alcalins dans un état de pureté parfaite. Je m'élève donc contre cette idée, que les persulfates et en particulier celui de soude, s'altèrent rapidement.

Décomposition des persulfates en solution. — Il ressort des mémorables travaux de Berthelot, sur l'acide persulfurique et les persulfates, qu'au contact de l'eau l'acide se décompose en SO^4H^2 et O :

$$S^2O^8H^2 + H^2O = 2\,SO^4H^2 + O$$

et les persulfates en bisulfate et oxygène :

$$S^2O^8M^2 + H^2O = 2\,SO^4MK + O$$

Si l'on part d'un sel primitivement pur en solution, il suffira, pour en étudier la décomposition, de faire de temps en temps l'acidimétrie du liquide. L'acidité ainsi trouvée sera proportionnelle à la quantité de bisulfate formé, et, par suite, à la quantité de persulfate décomposé. Pour vérifier cette assertion avec un sel de sodium, par exemple, contenant du sulfate de soude dans des proportions déterminées, il suffira d'ajouter à la quantité de sulfate de soude pour cent, la quantité de bisulfate formée et la quantité de persulfate restant, titrée alcalimétriquement, par exemple, pour arriver, si le raisonnement est juste, à un chiffre voisin de cent pour cent. Comme il ressortira

de mes expériences, que la chaleur facilite la décomposition des persulfates, j'ai fait les essais indiqués sur une solution exposée à 50°, contenant du persulfate de soude à 63,8 pour cent, avec 37 pour cent de sulfate de soude.

J'ai trouvé après 24 heures :

SO^4Na^2 primitif.....	37.»»	pour cent.
SO^4NaH formé, dosé acidimétriquement.....	15.27	—
$S^2O^8Na^2$ dosé alcalimétriquement.....	47.13	—
Total.....	99.40	

Ce qui démontre bien que la décomposition du persulfate s'effectue en bisulfate avec dégagement d'oxygène ; par conséquent, il suffira dorénavant, pour connaître la décomposition des sels, de faire l'acidimétrie des solutions.

Décomposition des persulfates alcalins en solution à un pour cent à la température ordinaire. — Le même persulfate de potasse pur et neutre indiqué précédemment, mis en expérience le 10 août, avait le 3 octobre une acidité de 3.72 pour cent en SO^4H^2, représentant 10.24 de persulfate décomposé pour cent.

Du persulfate de soude neutre et à 99 pour cent a offert, au bout du même temps, une acidité à peu près identique, correspondant à 9.03 de persulfate décomposé pour cent.

Du persulfate d'ammonium, qui, au 10 août, avait une acidité de 1.86 pour cent en SO^4H^2, présentait le 3 octobre une acidité de 6.97, soit une augmentation de 6 97 — 1.86 = 5.11, représentant une quantité de 11.88 de persulfate décomposé pour cent de sel.

J'ai eu ensuite la curiosité d'effectuer les mêmes opérations sur des persulfates de soude du commerce qui, comme je l'ai indiqué, étaient primitivement acides, au moment où je les ai mis en expé-

rience et contenaient, en outre, de l'ammoniaque. Je réunis dans les tableaux suivants l'acidité de l'un de ces sels conservé à l'état sec et à l'obscurité et, d'autre part, en dissolution à 2 pour 100 à l'obscurité et à la lumière.

Persulfate sec

	Obscurité		Lumière	
Nombre j. d'exposition	Acidité en SO^4H^2 % de sel.	$S^2O^8Na^2$ déc. calculé en SO^4NaH.	Acidité en SO^4H^2 % de sel.	$S^2O^8Na^2$ décomp.
—	—	—	—	—
Echantillon..	5.84	—	5.84	—
45 j.....	5.84	—	5.84	—
75 j.....	5.84	—	5.84	—
179 j.....	6.04	0.242	6.97	1.36

Persulfate en solution

	Obscurité		Lumière	
Nombre j. d'exposition	Acidité en SO^4H^2 % de sel	$S^2O^8Na^2$ déc. calculé en $SO^4Na\,H$	Acid. en SO^4H^2 % de sel	$S^2O^8Na^2$ décomp. cal. en $SO^4\,NaH$
—	—	—	—	—
Echantillon..	5.84	—	5.84	—
70 j.....	5.84	—	6.82	1.19
179 j.....	9.01	3.84	12.90	8.56

Il résulte, de ces expériences, que le sel même impur ne s'altère que très lentement à la température ordinaire. Ici encore, je suis en contradiction absolue avec M. Rigot, et j'affirme de nouveau que les pharmaciens peuvent délivrer des solutions de persulfate de soude, surtout s'ils le font au moment du besoin avec un sel conservé à l'abri de l'humidité.

Décomposition des persulfates à 50°. — Les solutions étaient faites dans les proportions de 1 gramme de sel pour 100 cc. de dissolution. Une série de capsules était placée à l'étuve à 50 degrés, chacune d'elles contenant 50 cc. de solution. Au moment du prélèvement de chaque capsule, le liquide était de nouveau rapporté à 50 cc. par addition d'eau distillée qui servait à laver le récipient.

Persulfate de potassium.

Temps d'exposition	Acidité % de sel en SO^4H^2	$S^2O^8K^2$ calculé en SO^4KH
Echantillon	Neutre	
1 h	0.23	0.63
3 h	1.16	3.19
12 h	1.62	4.46
24 h	2.44	6.72
48 h	4.65	12.81
96 h	9.07	24.97

Le sel de potassium se décompose donc notablement en solution à la température de 50°, mais cependant au bout de quatre jours il n'y a encore que 24.97 pour cent, sensiblement un quart du produit décomposé.

Persulfate de sodium. — Sel à 99 %

Temps d'exposition	Acidité % de sel en SO^4H^2	$S^2O^8Na^2$ décomp. calculé en SO^4NaH
Echantillon	Neutre	
1 h	0.34	0.82
3 h	0.67	1.67
12 h	5.11	12.41
24 h	7.21	17.51
48 h	20.93	50.83

La quantité du bisulfate formé au bout de deux jours, est supérieure à la quantité correspondante du bisulfate de potassium, le sel de soude paraît donc se décomposer à cette température beaucoup plus rapidement.

Persulfate d'ammonium

Temps d'exposition	Acidité °/₀ de sel en SO^4H^2	$S^2O^8(AzH^4)^2$ décomp. calculé en SO^4AzK^4H
—	—	—
Echantillon	3.41	7.93
1 h	3.89	1.12
3 h	4.38	2.26
12 h	6.82	7.93
24 h	15.10	27.20
48 h	23.39	46.48
96 h	30.06	62.

Il n'est pas douteux, d'après le tableau précédent, que le persulfate d'AzH^4 est plus instable à la température de 50° que les deux autres sels alcalins.

Décomposition des persulfates en solution à 100°.— Pour la décomposition des persulfates de potasse et de soude à 100° en solution, j'ai exposé à l'étuve à 100° des tubes scellés, contenant des solutions à 1 pour cent de sels de potassium et de sodium.

Voici les résultats obtenus :

Les dosages étaient faits sur 20 cc. de solution en présence de phénolphtaléine avec une solution de potasse à 5.317 par litre.

Nature du sel	Durée de chauffe	Nomb. cc. solt KOH p. tit. acidité	Acidité en SO^4H^2 °/₀ de sel brut	Persulfate décomp. °/₀ de sel brut	Persulfate restant °/₀ de sel brut	
—	—	—	—	—	—	
$S^2O^8K^2$.....	1 h.	12cc.4	28.84	79.45	20.55	
$S^2O^8K^2$.....	3 h.	14cc.8	34.42	94.83	5.17	
$S^2O^8Na^2$ 63.87°/₀	1 h.	8cc.5	19.77	48.01	15.86	par différence
»	3 h.	11cc.	25.58	62.12	0.25	expérience
$S^2O^8Na^2$ à 99 °/₀	1 h.	17cc.	39.54	96.02	2.98	
»	3 h.	17cc.	39.54	96.02	2.98	

Les résultats pour le persulfate de soude sont rapportés à cent de sel impur. Pour comparer la vitesse de décomposition, il faut rapporter à cent de persulfate pur et aux poids moléculaires respectifs 135 et 119 :

Nature du sel	Durée de chauffe	Acidité °/₀ de sel pur en SO^4H^2	Pers. décomp. °/₀ de sel pur	Acid. rap. au P.M	Pers. décomp. rapporté au P.M
—	—	—	—	—	—
$S^2O^8K^2$.....	1 h.	28.84	79.45	38 93	107.25
$S^2O^8Na^2$ à 63.87 °/₀	1 h.	30.95	75.16	36.83	89.45
$S^2O^8Na^2$ à 99 °/₀.	1 h.	39.93	96.98	47.52	115.41
$S^2O^8K^2$.....	3 h.	34.42	94.83	46.46	128
$S^2O^8Na^2$ à 63.81°/₀	3 h.	40.05	97.24	47.65	115.72
$S^2O^8Na^2$ à 99 °/₀	3 h.	39.93	96.98	47.52	115.41

Il est facile de voir, à l'inspection de ce dernier tableau, que le persulfate de soude paraît se décomposer un peu plus rapidement que le persulfate de potasse. Un calcul simple permet de démontrer d'ailleurs l'approximation des résultats. Le persulfate sodique dont nous sommes parti, contenait 37 °/₀ de SO^4Na^2 et 63.87 °/₀ de persulfate. Si on ajoute au 37 °/₀ de sulfate de soude primitivement existant les 62.11 de persulfate décomposé, et les 0.25 de persulfate restant, le total est 99.36, très voisin de cent pour cent.

CHAPITRE IV

Persulfate de soude du commerce. Préparation d'un sel pur.

En raison de l'emploi de plus en plus fréquent du persulfate de soude en thérapeutique, je me suis préoccupé de prélever des échantillons de ce sel dans les officines ; tous étaient impurs, tous étaient notablement acides à la teinture de tournesol et contenaient en outre des quantités notables d'ammoniaque. Je me suis alors adressé à des maisons de droguerie, qui ont la prétention de fabriquer elles-mêmes leurs produits. Les unes m'ont livré, quelquefois sous le nom de persulfate de soude chimiquement pur, un corps présentant les mêmes impuretés que celui des officines, d'autres ont simplement refusé de me livrer des échantillons. Dans quelques-uns des sels que j'ai eus entre les mains, j'ai trouvé 4.65, 5.16 et jusqu'à 9,96 pour cent d'ammoniaque, avec des acidités respectives de 5.84, 4.87 et 8.77 pour cent en acide sulfurique ; le plus pur contenait 60 pour cent de persulfate.

Dans l'un de ces échantillons, le bisulfate a été dosé par acidimétrie, le sulfate par précipitation au moyen du $BaCl^2$ à froid, et le persulfate par précipitation au moyen du chlorure de baryum à chaud ; il ne peut être ici question de dosages acidimétriques et alcalimétriques des persulfates, à cause des sels ammoniacaux ; en représentant le tout en sels de sodium, il a été trouvé :

$S^2O^8Na^2$	28.53	pour cent.
SO^4NaH	56.96	—
SO^4Na^2	12.38	—
Total	97.87	—

Il y a, dans cette représentation des résultats, des causes d'erreur qui proviennent de la présence de sels ammoniacaux et d'autres impuretés. Mais, tels qu'ils sont, ces nombres montrent combien il est indispensable pour un pharmacien de faire l'analyse des produits commerciaux.

La présence de sels ammoniacaux s'explique d'ailleurs très facilement par une mauvaise préparation du produit. Si l'on ajoute à un poids déterminé de persulfate ammonique, une quantité de soude exactement suffisante pour le déplacement total de l'ammoniaque, le gaz ammoniac n'est pas complètement mis en liberté, même en aidant la réaction de la chaleur. Le liquide ne tarde pas à prendre une réaction acide au tournesol, par suite de là décomposition d'une certaine quantité de persulfate en sulfate, et à partir de ce moment, il est bien évident que l'ammoniaque restant en solution n'est plus mis en liberté.

On peut concevoir une autre méthode de préparation, basée sur la décomposition du persulfate d'ammonium par la baryte, qui amènera la précipitation de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte et le déplacement de l'ammoniaque. Le liquide filtré peut être alors traité par du sulfate de soude, qui donnera un précipité de sulfate de baryte et du persulfate de soude en solution ; aussi bien dans cette méthode que dans la précédente, un déplacement incomplet de l'ammoniaque entraînera évidemment dans le persulfate de soude la présence de sels ammoniacaux.

Ainsi peuvent s'expliquer les impuretés des produits commerciaux; mais il y aurait peut-être aussi lieu de faire un rapprochement curieux et très intéressant, entre les impuretés de ces corps et la constitution de certaine spécialité pharmaceutique.

Ne faudrait-il pas attribuer la présence des sels ammoniacaux

dans les produits commerciaux, à ce fait que certains auteurs prétendent qu'un mélange de persulfate de soude et d'ammoniaque fait dans des proportions et des conditions laissées d'ailleurs prudemment dans l'ombre, jouit d'une stabilité remarquable ? Je pense que le résultat des essais que je vais rapporter, faits sur la persodine, démontrera surabondamment que c'est là une idée avancée sans preuves :

Persodine exposée à la lumière.

(Flacon jaune)

Acidité prise le 22 février : 1.16 en SO^4H^2 rapporté à 1000 cc.

Acidité prise le 9 août : 4 en SO^4H^2 rapporté à 1000 cc. ce qui, en supposant que la persodine renferme 1 °/₀ de persulfate, fait une augmentation d'acidité de 28.4 °/₀ de sel exprimée en acide sulfurique : Nous avons vu plus haut qu'un persulfate « impur » du commerce en solution, exposé pendant le même temps et dans des conditions absolument identiques (le flacon qui le contenait était même en verre blanc), n'a présenté qu'une augmentation d'acidité de 12.90 °/₀.

J'ai donc dû me préoccuper d'obtenir un sel suffisamment pur pour les usages pharmaceutiques, en m'inspirant du mode de préparation indiqué depuis longtemps par Lœwenherz. Pour déplacer totalement l'ammoniaque du persulfate ammonique du commerce, il faut, d'après ce procédé, une quantité de soude supérieure à la quantité théorique, comprise entre 1 molécule et 1 molécule 1/4 pour 1 molécule de sel ammoniacal. Au bout de deux ou trois jours d'exposition à l'air libre et dans l'obscurité, le liquide ne dégage plus aucune odeur et ne donne plus de réaction sensible au réactif de Nessler. Il peut être soumis alors à des cristallisations fractionnées dans le vide.

Dans ces conditions, j'ai obtenu successivement des cristaux dont les richesses en persulfate sont indiquées ci-après :

1re	cristallisation.	Sel à	97.10 °/₀.
2e	—	—	95.918 —
3e	—	—	95,33 —
4e	—	—	63.8 —

En évaporant une solution comme précédemment dans une étuve à 50°, les richesses ont été les suivantes :

1re	cristallisation.	Sel à	98.86 °/₀.
2e	—	—	94.84 —

Les premiers cristaux constituent un sel très suffisamment pur pour les usages pharmaceutiques, et en ce qui concerne le sel à 63 °/₀, ses impuretés n'étaient plus, comme je l'ai démontré, que du sulfate de soude et je pense qu'il n'y aurait pas un grand inconvénient à en faire usage, si les pharmaciens s'assuraient toutefois, au préalable, de sa richesse.

Les cristaux étaient parfaitement neutres au tournesol, et d'après ce qui précède ils se sont admirablement conservés. Le sulfate de soude qui s'est produit sous l'influence de l'excès d'alcali, s'est accumulé, au contraire, dans les eaux mères, et il n'est pas douteux que la proportion de base en excès à ajouter pourrait être diminuée, si l'on s'aidait à la fois du vide et d'une légère élévation de température ; la richesse des deux échantillons de persulfate ne pourrait qu'être augmentée de ce fait.

CONCLUSIONS

Il convient de retenir de ce qui précède que :

1° Tous les persulfates alcalins peuvent être titrés gravimétriquement par précipitation à l'état de sulfate de baryte au moyen du chlorure de baryum.

2° Les persulfates alcalins à base fixe peuvent être titrés avec exactitude acidimétriquement et alcalimétriquement par les procédés nouveaux que j'ai indiqués basés sur une réaction de Berthelot.

3° En dosant l'acidité d'un persulfate à base fixe, puis l'acide sulfurique pouvant provenir du sulfate par précipitation à l'état de sulfate de plomb ou de sulfate de baryum à froid, enfin le soufre total par précipitation à l'état de sulfate de baryte à chaud, on peut arriver à doser un mélange de bisulfate, de sulfate et de persulfate de la même base.

4° On peut arriver au même résultat en dosant acidimétriquement le bisulfate et alcalimétriquement le persulfate.

5° Je pense que les méthodes iodométriques ne donnent que des résultats approchés et très sensiblement inexacts.

6° En ce qui concerne la décomposition des persulfates :

Contrairement à ce qui a été indiqué par Rigot, dans un but qui paraît intéressé, *les persulfates de potassium et de sodium* sont des sels relativement stables, capables de se conserver très longtemps à l'état sec, même à une température élevée. Conclusion en parfaite concordance avec les idées émises par Berthelot, Marshall, Lœwenherz, etc...

7° Le persulfate ammonique se décompose à l'état sec avec un peu plus de facilité mais encore très lentement.

8° La décomposition de ces persulfates en solution est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, ainsi que je l'ai démontré par des expériences faites à la température ordinaire, à 50° et 100°.

9° Les persulfates de potassium et de sodium se décomposent à ces températures sensiblement avec la même rapidité ; à la température ordinaire, cette décomposition est assez lente pour que le pharmacien puisse délivrer lui-même des solutés de ces médicaments, à condition toutefois qu'il se procure des persulfates convenables, qu'il conservera lui-même à l'état sec.

Le persulfate ammonique se décompose plus rapidement que les précédents.

10° Les persulfates de soude livrés par l'industrie sont, le plus souvent, des mélanges complexes de bisulfate, sulfate et persulfate avec des sels ammoniacaux, d'où il résulte pour le pharmacien la nécessité de faire l'essai de ces médicaments.

11° Par le procédé indiqué précédemment, on pourra obtenir du persulfate de soude suffisamment pur (98.86 °/₀) pour les usages pharmaceutiques. Au reste, un sel même à 63 pour cent, comme celui que j'ai préparé, mélangé de sulfate de soude seulement, pourrait parfaitement convenir aux usages médicaux à condition d'en déterminer le titre exact, par exemple par l'un des procédés rapides exposés dans ce travail.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Dr Andrianavony. — Contribution à l'étude chimique des persulfates, Thèse, Montpellier 1901.

Bérard et Nicolas. — Société de biologie, 7 octobre 1899.

Berthelot. — Comptes-rendus de l'Académie des Sciences. Tomes LXXXVI et XC.

— Annales de Physique et de Chimie. 5e série, tom. XIV, XXI et XXVI.

Denigés. — Chimie analytique.

Elbs. — Moniteur scientifique de Quesneville, 1897, tom. II.

— Zeitschrift für angewandte Chemie, 1897.

Fresenius. — Précis d'analyse chimique.

Friedlander Richard. — Therapeutische Monatschrifte Feb., 1899.

Dr Garel. — Bulletin médical, 22 août 1900.

Grützner. — Journal de Pharmacie et de Chimie, 15 avril 1900. (Archiv. der Pharmazie).

Dr Hirtz. — Société de Thérapeutique, 27 mars 1901.

Henri Imbert et A. Mourgues. — Bulletin des Sciences pharmacologiques, août 1901. — Nouveau Montpellier Médical, juillet 1901.

Laumonier. — Nouveaux remèdes, juillet 1901.

Dr Loewenherz in Amsterdam. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Referate, tom. XXVIII. Moniteur scientifique de Quesneville, 1894, tom. II.

Leblanc et Eckardt. — Moniteur scientifique de Quesneville, 1894. Zeitschrift für Electrochemie, 1899.

Marshall. — Bulletin de la Société chimique, 3e série, tom. VII. — Journal of the chemical Society (transact. 1891). — Moniteur scientifique de Quesneville, 1897 — Journal of the Society chemical Industry, Mars 1897.

Mondolfo. — Annales de Chimie analytique, 15 avril 1900 (Chem. Zeit.).

Moreau. — Bulletin des Sciences pharmacologiques, mars 1901.

Dr Nicolas. — Province médicale, 28 avril et 12 mai 1900.

Reginal Sacy. — The Practitioner, 1899, pag. 286.

Dr Ricôme. — De la Persodine, son mode d'action, ses applications à la thérapeutique. Thèse Montpellier, 1901.

Dr Rigot. — Etude expérimentale et clinique sur quelques persulfates alcalins et sur la persodine. Thèse, Lyon 1900.

Dr Robin. — Bulletin général de thérapeutique, février 1901.

Rupp. — Archiv der pharmazie. Band 238, Heft 2.

Traube. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, tom. 19 et 26.

Waecker. — Annales de Merck. 1899.

Würtz. — Dictionnaire de Chimie.

Vu et permis d'imprimer:
Montpellier, le 15 Novembre 1901
Le Recteur,
A. BENOIST.

Vu :
Montpellier, le 15 novembre 1901
Le Directeur,
G. MASSOL.